THERMOELEKTRISCHE MESSUNGEN AN WASSERGESÄTTIGTEM BENZOL

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Brigitte Albrecht
aus Bad Reinerz/Kreis Glatz

Göttingen 1975

THERMOELEKTRISCHE MESSUNGEN AN WASSERGESÄTTIGTEM BENZOL

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Brigitte Albrecht
aus Bad Reinerz/Kreis Glatz

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof. Dr. H.-U. Harten
Korreferent: Prof. Dr. R. Pottel
Tag der mündlichen Prüfung: 2.7.1975

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Experimenteller Aufbau	3
	2.1. Meßzelle	3
	2.2. Thermostatierung	6
3.	Ablauf der Messungen	10
	3.1. Vorbereitungen	10
	3.2. Die Meßkurven	13
	3.3. Der Einfluß von Konvektion	16
4.	Auswertung der Meßkurven	18
	4.1. Ersatz - Schaltbild	18
	4.2. Ergebnisse	21
5.	Diskussion	26
	5.1. Thermokraft infolge thermischer Injektion	27
	5.2. Thermodiffusion im stationären Zustand	30
6.	Zusammenfassung	33
	Literaturnachweis	34

1. EINLEITUNG

Flüssiges Benzol ist ein Dielektrikum mit einer sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten (≈ 2). Es besitzt, wie alle unpolaren organischen Flüssigkeiten, eine unnachweisbar geringe Eigenleitung. Jedoch können bereits einige 10^{-8} Mol % an Fremdatomen Störleitung ermöglichen.

Bringt man zwei Metallplatten in flüssiges Benzol, so enthält der Raum zwischen ihnen Raumladungen in der Größenordnung 10^6 bis 10^9 Elementarladungen pro cm^{-3} (2) (3), auch wenn keine Spannung von außen an die Elektroden angelegt wird. Der genaue Wert der Gesamtladung hängt vom Elektrodenmaterial ab (2).

Legt man Spannungen an, die Feldern von 0,04 bis 3 kV/cm entsprechen, so kommt es zu einer Injektion von Ladungsträgern in die Flüssigkeit (2) (3). Die Ladungsträgerkonzentrationen sind dann bis zu 4 Größenordnungen höher.

Es können sowohl positive als auch negative Ladungen injiziert werden (3) (6). Im wassergesättigten Benzol (9×10^{-4} Gewichtsteile Wasser) überwiegen negativ geladene Träger. Aufgrund ihrer Beweglichkeit wurden sie als Ionen identifiziert (3) (4). Im weitgehend wasserfreien Benzol (4 bis 7×10^{-6} Gewichtsteile Wasser) überwiegen positiv geladene Träger. Die Art dieser Träger ist noch nicht eindeutig festgestellt. Garben (5) hat sie als Löcher im π- Elektronensystem des Benzolmoleküls gedeutet.

Die Konzentration der positiven Ladungen ist weitgehend unabhängig vom Wassergehalt (3). Ihre Beweglichkeit wird hingegen mit zunehmendem Wassergehalt größer. Wollers (2) und Bickert (4) konnten deshalb durch Laufzeitmessungen an wassergesättigtem Benzol diese Ladungen nicht nachweisen.

Diese Arbeit stellt erstmalig thermoelektrische Messungen am wassergesättigten Benzol vor. Sie sollen unter anderem auch dazu dienen, das Vorzeichen der Ladungsträger erneu- bestimmen.

Bislang gibt es weder theoretische noch experimentelle Untersuchungen über Thermokräfte an hochisolierenden Flüssigkeiten. Es ist daher nur ein qualitatives Ergebnis zu erwarten.

Als Meßsubstanz dient p.a. Benzol der Firma Merck.

2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

2.1. Meßzelle

Benzol ist in dem Temperaturbereich von 278 K bis 355 K flüssig. Zum Messen in diesem Bereich diente folgende Zelle:

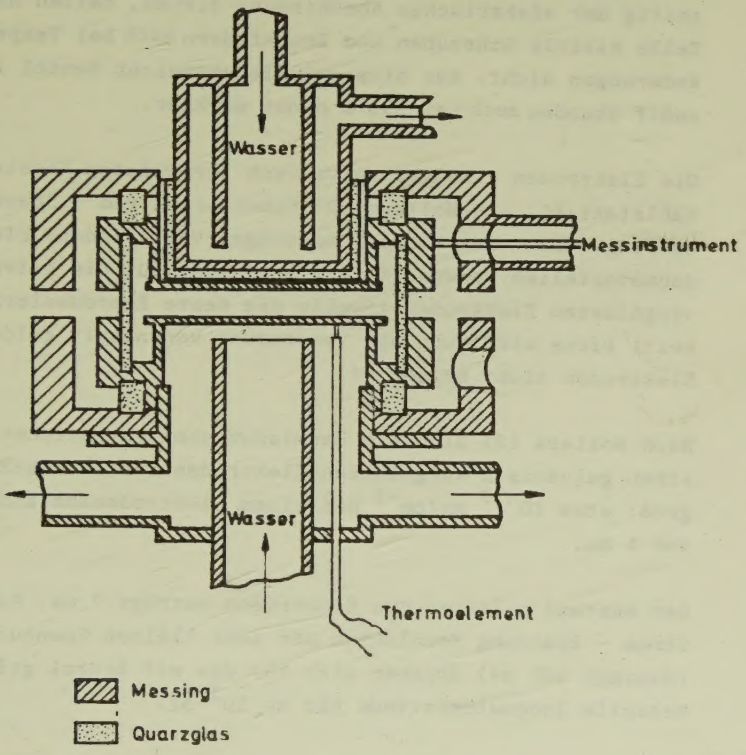


Abb. 1 Meßzelle

Im Innern der Zelle stehen sich zwei Elektroden gegenüber. Sie sind auf 1/100 mm plan und kreisförmig mit einem Durchmesser von 50 mm.

Jede der Elektroden ist Grenzfläche eines Teiles aus galvanisch vergoldetem Messing, dessen Form aus Abb. 1 ersichtlich ist. Diese beiden Teile bilden zusammen mit einem Zylinderring aus Quarzglas ein abgeschlossenes Volumen, in dem sich während der Messungen das Benzol befindet.

Der Übergang Metall-Quarzglas ist durch Ringe aus In-Sb 50/50 abgedichtet. Zwei weitere Metallteile, die gleichzeitig der elektrischen Abschirmung dienen, halten die Zelle mittels Schrauben und Druckfedern auch bei Temperaturänderungen dicht. Aus dieser Zelle entweicht Benzol in zwölf Stunden auch bei 353 K nicht merkbar.

Die Elektroden sind aus galvanisch vergoldetem Messing. Kahlstatt (1) und Wollers (2) haben bei Strom - Spannung Messungen bzw. bei Laufzeitmessungen verschiedene Elektrodenmaterialien verwendet. Sie erhielten für die galvanisch vergoldeten Elektroden jeweils die beste Reproduzierbarkeit. Diese wird auch bei Verwendung von massiv goldenen Elektroden nicht besser (1).

Nach Wollers (2) sind die Raumladungskonzentrationen zwischen galvanisch vergoldeten Elektroden verhältnismäßig* groß: etwa 10^{-10} As/cm^{-3} bei einem Elektrodenabstand von 1 mm.

Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 7 mm. Aus Strom - Spannung Kennlinien mit sehr kleinen Spannungen (maximal 500 mV) ergeben sich für die mit Benzol gefüllte Meßzelle Innenwiderstände bis zu $10^{13}\Omega$.

Als Spannungs-Meßinstrument dient ein Cary Schwingkondensator Elektrometer 601 N. Es besitzt einen Eingangswiderstand von $10^{16}\Omega$, der somit groß ist gegen den Widerstand der benzolgefüllten Meßzelle. Das Quarzglas hat einen Widerstand, der groß gegen $10^{16}\Omega$ und damit für die Isola-

tion geeignet ist. Außerdem kann der Raum zwischen den Elektroden hinsichtlich Gasbläschen und Strömungen beobachtet werden. Auch zeigt das Quarzglas keine die Messungen störenden Thermoeffekte.

Die metallischen Teile, bei denen eine Fläche als Elektrode dient, übertragen jeweils die Elektrodentemperatur an den Quarzring. Ihre Form gewährleistet, daß im stationären Fall an dem Quarzring derselbe Temperaturgradient anliegt, wie im Benzol zwischen den Elektroden.

Die Meßzelle wurde in staubfreier Atmosphäre zusammengesetzt, nachdem die Elektroden und der Quarzring mit Ultraschall gereinigt waren. Um das Benzol einfüllen zu können, besitzt der Quarzring eine in der Abbildung nicht dargestellte Öffnung, an der ein Rohr mit vakuumdichtem Hahn angeschmolzen ist. Unmittelbar an der Nahtstelle sitzt in dem Rohr ein Teflonstopfen mit Kapillardurchbohrungen. Er verhindert während der Messungen störende konvektive Strömungen zwischen Meßvolumen und Rohr.

In Abb. 2 ist schematisch dargestellt, wie die Zelle mit dem Benzol - Vorratsgefäß verbunden ist. Das Vorratsgefäß und die Zuleitungen sind aus Glas. Vor dem ersten Einsatz wurde das System bei 100 ^{o}C evakuiert. Um das Eindringen von Staub zu verhindern, befindet sich in der Einfüllöffnung eine Fritte mit 5 μm Porenweite. Die Zelle wird vor dem Füllen evakuiert und anschließend die Verbindung zum gefüllten Vorratsgefäß geöffnet. Mit der Vorvakuumpumpe kann man das Benzol wieder absaugen und in der Kühlfalle auffangen. Auf diese Weise wurde vor Meßbeginn häufig mit Benzol gespült. Während einer Meßreihe wurde kein Benzol von außen in das Vorratsgefäß nachgefüllt.

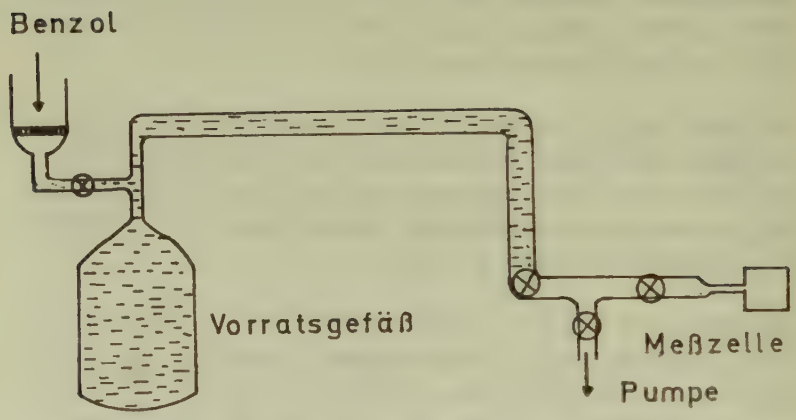


Abb. 2 Das System Vorratsgefäß - Meßzelle (schematisch)

2.2. Thermostatierung

Aus Abb. 1 ist auch ersichtlich, wie die Elektroden thermostatiert werden:
Die untere Elektrode ist direkt durch Wasser umspült. Sie ist deshalb geerdet. Die obere Elektrode ist über Quarzglas mit einem wasserumspülten Messinggefäß in Kontakt.

Es gibt insgesamt zwei Umwälzbäder für die Thermostatierung. Sie bestehen jeweils aus einem doppelwandigen Gefäß mit Umwälzpumpe. Die Temperaturen dieser Gefäße werden durch Haake Thermostate (Fs) geregelt. Abb. 3 stellt dies schematisch dar. Bei konstanter Thermostateinstellung sind auf diese Weise die Temperaturschwankungen an den Elektroden kleiner als $\pm$ 0.01 K. Die Langzeit - Temperaturdrift ist kleiner als 0.2 K pro Tag (ausgenommen bei starken Schwankungen der Zimmertemperatur).

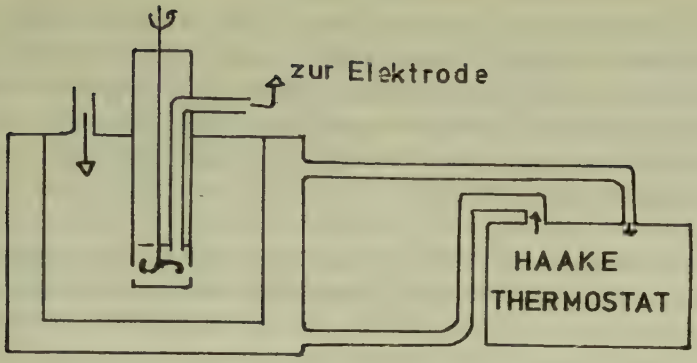


Abb. 3 Thermostatiertes Umwälzbad (schematisch)

Die untere Elektrode von Abb. 1 kann über Schaltung von Magnetventilen wahlweise mit jedem der beiden Umwälzbäder thermostatiert werden, wie man aus der schematischen Darstellung in Abb. 4 entnehmen kann.

Bei allen Messungen sind anfänglich die Ventile 1 und 2 geöffnet, die Ventile 3 und 4 geschlossen, so daß sich beide Elektroden auf gleicher Temperatur befinden.

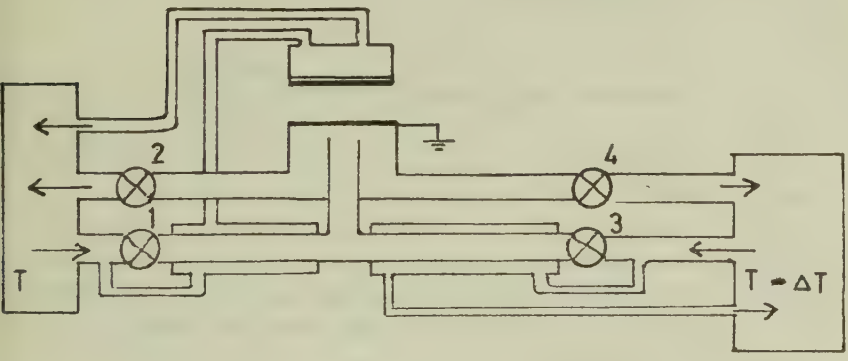


Abb. 4 Thermostatier - Kreislauf (schematisch)

Durch Schließen der Ventile 1 und 2 bei gleichzeitigem Öffnen der Ventile 3 und 4 ändert sich die Temperatur der direkt umspülten Elektrode. Die vom Wasserbad isolierte Elektrode verändert dabei ihre Temperatur um maximal 5 % der angelegten Temperaturdifferenz, bleibt also im wesentlichen konstant.

Abb. 5 zeigt, wie sich die Temperatur der geerdeten Elektrode nach Betätigung der Ventile zeitlich ändert. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement auf der Grenzfläche Elektrode - Benzol gemessen. Während der Spannungsmessungen ist das Thermoelement angeordnet wie in Abb. 1.

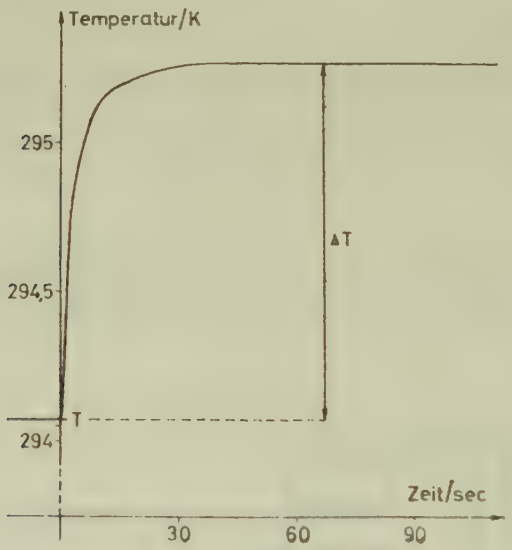


Abb. 5 Temperatur-Zeit Verhalten an der Elektrode nach Betätigung der Ventile

Die Temperatur an der Elektrode ist nach etwa 30 sec konstant. In einer zweiten Meßzelle kann man durch eine Öffnung in der oberen Elektrode ein Thermoelement einführen und die Temperaturen im Meßvolumen bestimmen. Vor Anlegen der Tem-

peraturdifferenz ist die Temperatur im Volumen auf etwa ± 0.02 K konstant. Wenn sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, erhält man längs der Zylinderachse das in Abb. 6 dargestellte Temperaturprofil zwischen den Elektroden. Die Kurve ist leicht gekrümmt, weil der Thermodraht eine wesentlich größere Wärmeleitung besitzt als das Benzol: der Wärmefluß durch den Draht zur Thermoelementspitze ist daher größer als über das Benzol. Man erkennt jedoch, daß ein definiertes Temperaturprofil vorhanden ist, wenn die untere Elektrode kälter ist als die obere.

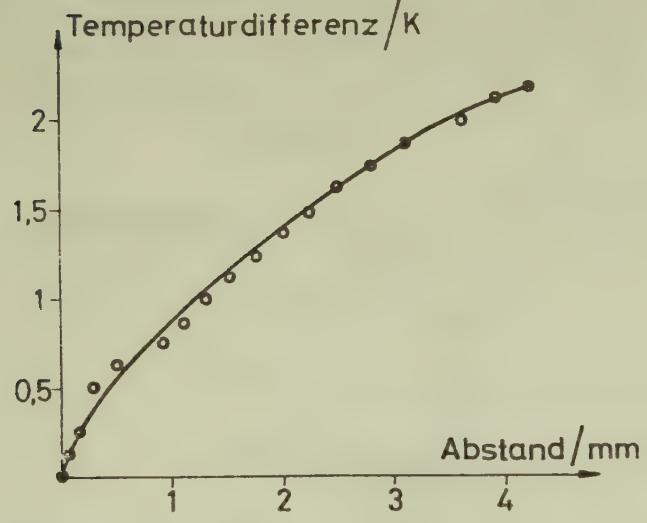


Abb. 6 Temperaturprofil zwischen den Elektroden

Wenn die untere Elektrode wärmer ist als die obere, kann man bei kleinen Temperaturdifferenzen ein entsprechendes Temperaturprofil messen, muß dabei aber extrem vorsichtig sein, weil die Flüssigkeit einer solchen Temperaturverteilung hydrodynamisch labil ist.

3. ABLAUF DER MESSUNGEN

3.1. Vorbereitungen

Ist die leere Meßzelle aufgebaut, so werden danach die von einander isolierten Teile nicht mehr gegeneinander bewegt. Wenn man die Elektroden etwa zwei Tage kurzschließt, bleibt anschließend der Kurzschlußstrom stets kleiner als der Offsetstrom des Meßinstrumentes.

Füllt man nun Benzol ein und hält man anschließend die Temperatur der Zelle zeitlich konstant, so baut sich innerhalb mehrerer Stunden eine Spannung auf, die bis zu einigen 100 mV betragen kann. Die Ursache dieser "Grundspannung" konnte bislang nicht eindeutig erklärt werden.

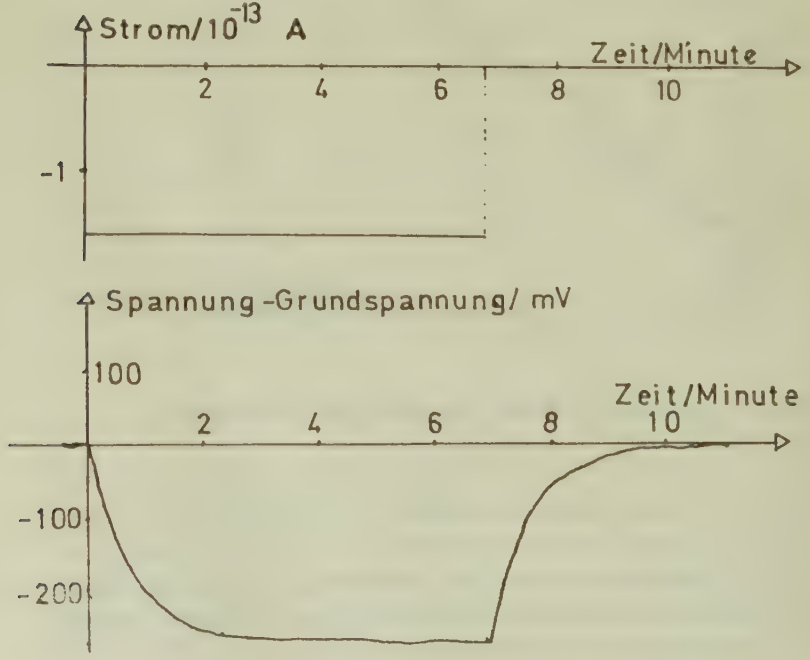


Abb. 7 Änderung der Spannung beim Einprägen eines Stromes

Bei gleichbleibender Temperatur ist es nicht möglich, die Spannung zwischen den Elektroden bleibend zu verändern, ohne gleichzeitig einen Strom fließen zu lassen. Abb. 7 zeigt ein Beispiel: es wurde ein Strom eingeprägt und gleichzeitig die Spannung gemessen. Der Strom setzt sprunghaft ein, die Spannung nimmt mit einer gewissen Zeitkonstanten einen neuen Wert an. Hört der Stromfluß sprungartig auf, so klingt die Spannung mit derselben Zeitkonstanten wieder bis zur Grundspannung ab.

Abb. 8 zeigt eine in dieser Weise erhaltene Strom-Spannungs Charakteristik.

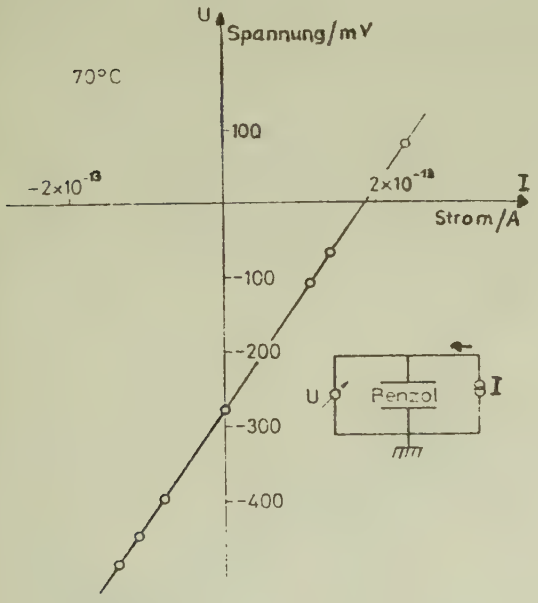


Abb. 8 Strom - Spannungs Charakteristik

Wie man aus Abb. 8 erkennt, ist es möglich, durch das Einprägen eines Stromes eine Spannungsänderung zu erhalten, die die Grundspannung voll kompensiert. Der dazu nötige Strom ist in dem Beispiel von Abb. 8 drei Zehnerpotenzen größer als der Offsetstrom des Meßinstrumentes. Letzterer kann daher nicht Ursache der Grundspannung sein.

Aus Abb. 8 kann man formal einen Innenwiderstand bestimmen. Er ist temperaturabhängig. Bei verschiedenen Benzolfüllungen ist diese Abhängigkeit nicht immer gleich. Es werden daher zunächst nur solche Messungen miteinander verglichen, die zu derselben Widerstand - Temperatur Kurve gehören.

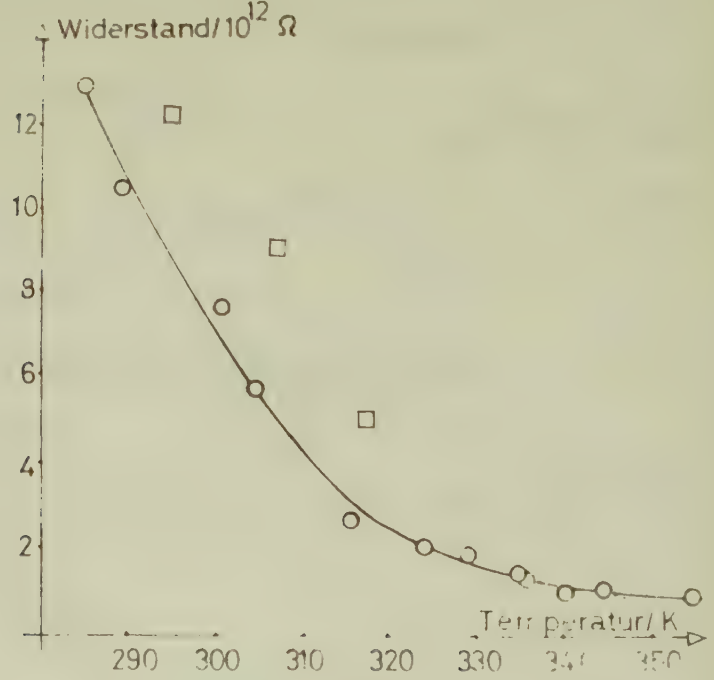


Abb. 9 Innenwiderstand der mit Benzol gefüllten Meßzelle als Funktion der Temperatur.
□ : Werte, die vor dem Tempern der Elektroden erhalten wurden. Die Meßkurven dazu dienen bei den Ergebnissen zum Vergleich, um den Einfluß

Um für eine Benzolfüllung einen reproduzierbaren Innenwiderstand zu erhalten, sind folgende Maßnahmen notwendig:

Die mit Benzol gefüllte Meßzelle wird mehrere Tage auf einer Temperatur nahe 353 K gehalten und dann mehrmals gespült. Anschließend müssen die Elektroden immer mit Benzol in Kontakt bleiben.

Unter diesen Vorkehrungen erhält man bei Anlegen eines Temperaturgradienten eine Spannung, deren Differenz zur jeweiligen Grundspannung reproduzierbar ist. Das gilt auch dann, wenn die Grundspannung langsam driftet. Aus diesem Grund wurde nicht versucht, die Grundspannung zu unterdrücken. Es wurde lediglich darauf geachtet, ob sie sich vor und nach dem Anlegen eines Temperaturgradienten nicht um mehr als 5% geändert hat.

Abb. 9 zeigt ein Beispiel für eine Widerstand - Temperatur Kurve, die im Anschluß an die beschriebenen Maßnahmen erhalten wurde. Es sind außerdem drei einzelne Punkte eingezeichnet: diese Widerstandswerte galten vor dem Tempern der Elektroden mit nahezu kochendem Benzol; die Messungen, die zu diesen drei Punkten gehören, dienen zum Vergleich, um bei den Ergebnissen auch den Einfluß des Temperns zu verdeutlichen.

3.2. Die Meßkurven

Während sich zwischen den Elektroden der Temperaturgradient einstellt, besitzt die Differenz der Momentanspannung gegenüber der Grundspannung häufig zu Beginn ein anderes Vorzeichen als im Endzustand. Zudem gibt es anfänglich Spannungsänderungen, die oft wesentlich größer sind als die Abweichung des Endwertes von der Grundspannung. Aus diesem Grund wurde die Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden immer möglichst schnell (d.h. so wie in Abb. 5) angelegt,und dann die Spannung auf einem x - t Schreiber von Rikadenki als Funktion der Zeit registriert. Ausgangszustand war dabei immer Temperaturgleichheit der Elektroden.

Abb. 10 zeigt ein Beispiel für eine Meßkurve, die nach dem soeben beschriebenen Verfahren erhalten wurde. In diesem Fall hat die Temperatur der unteren, geerdeten Elektrode um 1,6 K abgenommen. Bei Seebeck - Koeffizienten gilt für das Vorzeichen die Konvention, daß der Koeffizient dasselbe Vorzeichen besitzt wie die Spannung der kalten Elektrode gegenüber der warmen. Aus diesem Grund ist auch in Abb. 10 die Auftragung entsprechend gewählt: es ist die Spannung der kälteren Elektrode gegenüber der wärmeren angegeben. Im folgenden wird in den Meßkurven immer die Differenz zwischen Meßspannung und Grundspannung aufgetragen.

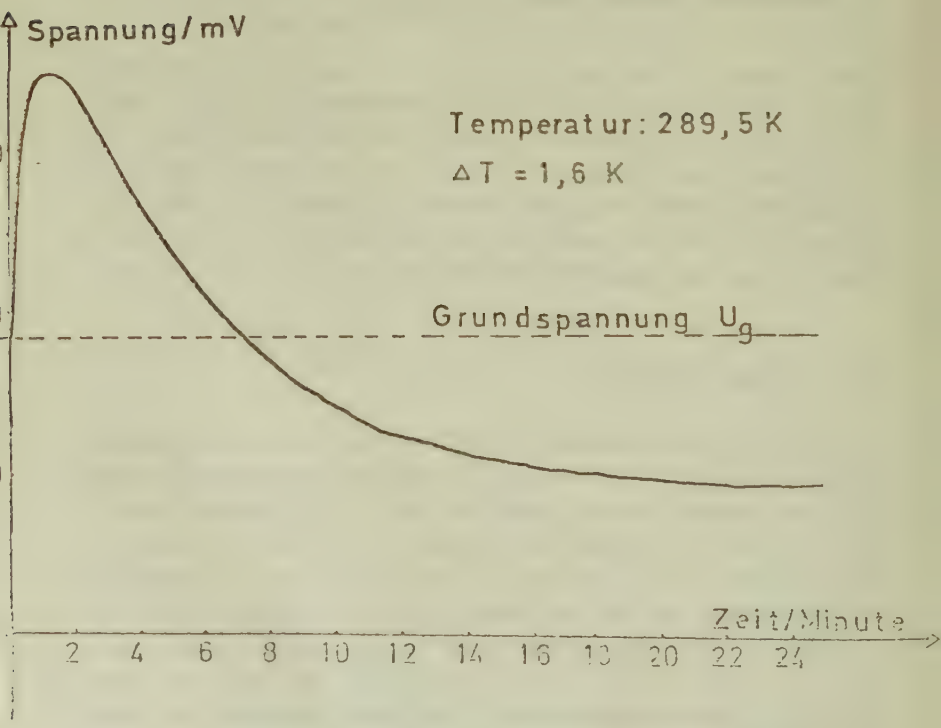


Abb. 10 Spannung - Zeit Funktion nach einer schnellen Änderung der Temperaturdifferenz

Bei t=0 ändert sich $\frac{dU}{dt}$ sprunghaft und wechselt, bevor die Spannung ihren Endwert erreicht, fast immer das Vorzeichen. Der Endwert kann gegenüber der Grundspannung sowohl negativ als auch positiv sein. Bisweilen ist er auch mit der Grundspannung identisch. Die Abb. 10 a zeigt ein Beispiel, in dem der Endwert positiv gegenüber der Grundspannung ist. Die Kurve von Abb. 10a wurde vor dem Tempern der Elektroden erhalten. Wie man aus Abb. 9 entnimmt, unterscheidet sich dann das Meßsystem gegenüber dem Zustand nach dem Tempern durch einen größeren Innenwiderstand. Man beobachtet allgemein, daß der Endwert U_∞ bei gleicher Temperatur sich um so mehr in negative Richtung verschiebt, je kleiner der Innenwiderstand ist. Letzterer ist nun unter anderem durch Eigenschaften der Elektrodenoberfläche bestimmt, so daß auch der Wert von U_∞ von diesen Elektrodeneigenschaften abhängt. Aus diesem Grund kann man durch Auswerten des Endwertes allein keine unmittelbare Aussage über thermoelektrische Eigenschaften des Benzols erhalten.

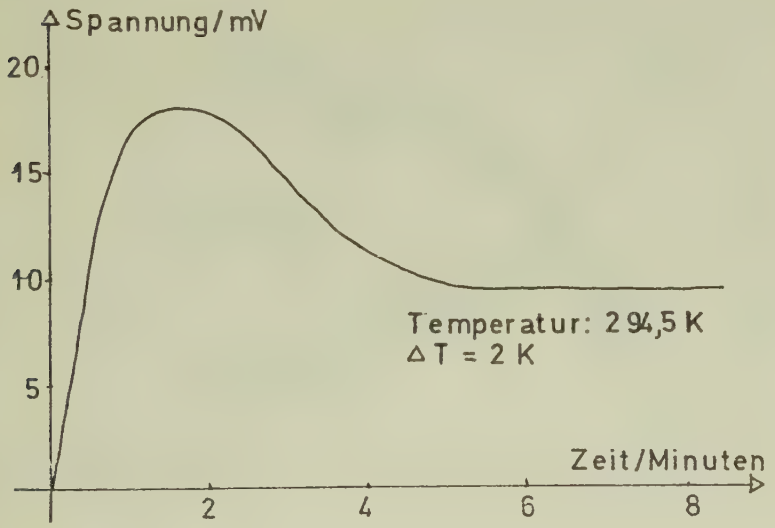


Abb. 10a Meßkurve mit positivem Endwert. Diese Kurve wurde vor dem Tempern der Elektroden erhalten.

Das Vorzeichen der Anfangssteigung $\frac{dU}{dt}(0)$ ist immer gleich. Es hängt weder vom speziellen Elektrodenzustand ab noch davon, ob die Temperaturänderung an der anfangs positiven oder an der negativen Elektrode erfolgt.

3.3. Der Einfluß von Konvektion

Der Raum zwischen den Elektroden läßt sich durch eine Schlierenoptik abbilden. Erfährt die untere Elektrode eine Temperaturänderung nach kleineren Temperaturen, die nicht größer als 5 K ist, so sieht man anfangs laufende horizontale Dichteschwankungen, aber keine Turbulenzen. Bei Temperaturänderungen nach größeren Temperaturen darf die Änderung zur Vermeidung von Turbulenzen maximal 3 K betragen.

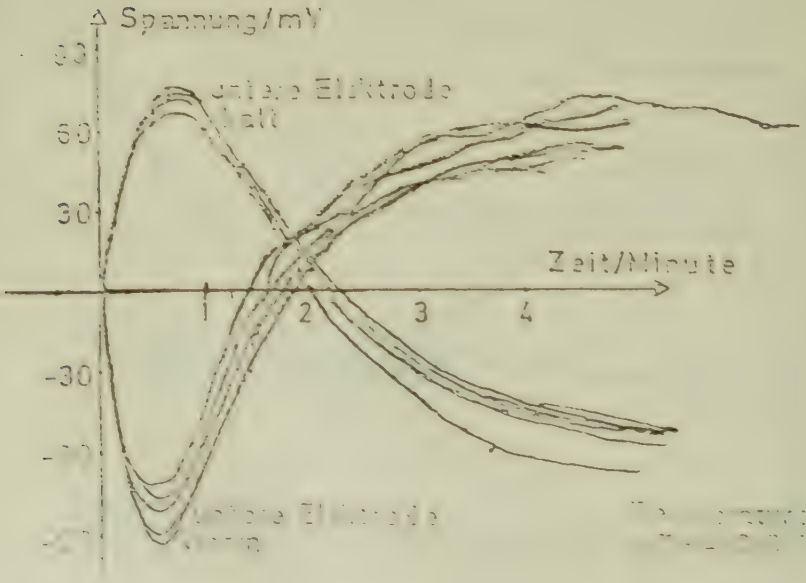


Abb. 11 Reproduzierbarkeit und Einfluß der Konvektion

Legt man solche Temperaturdifferenzen an, bei denen turbulente Flüssigkeitsbewegungen deutlich sichtbar sind, so ist die Meßkurve deutlich gestört. Man darf deshalb ausschließen, daß die glatten Kurven durch Turbulenzen verfälscht sind. Letzteres schließt jedoch nicht den Einfluß von Konvektion aus. Aus diesem Grund wurde die in Abb. 11 dargestellte Meßserie durchgeführt.

Es handelt sich um zwei Kurvenscharen. Bei allen Kurven der Abbildung liegt bis auf $\pm$ 3 % immer dieselbe Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden an; jedoch ist die Richtung des Gradienten für die beiden Kurvenscharen entgegengerichtet. Um die beiden Scharen auseinanderzuhalten, ist nicht, wie üblich, die Spannung der kalten Elektrode gegenüber der warmen aufgetragen sondern die Spannung der Elektrode mit veränderlicher Temperatur gegenüber der Elektrode mit konstanter Temperatur.

Diese Meßserie ist zunächst eine Kontrolle der Reproduzierbarkeit. Der Fehler einer Kurve ist etwa $\pm$ 10 %. Die Abweichungen zwischen den beiden Kurvenscharen sind von derselben Größenordnung. Man kann den Einfluß von Konvektion hiernach zwar nicht ausschließen ; wenn jedoch die Konvektion überwiegend die Meßkurve bestimmen würde, müßte die Abweichung zwischen den beiden Scharen erheblicher sein.

Man erkennt aus Abb. 11 auch, daß Unterschiede in den Kurvenverläufen geringer sind, wenn die untere Elektrode kälter ist. Es wurde deshalb vorwiegend diese Anordnung gewählt.

4. AUSWERTUNG DER MESSKURVEN

4.1. Ersatz - Schaltbild

Bei den beschriebenen Meßkurven ist auffällig, daß die Spannungen sich über einen Zeitraum von 20 bis 30 Minuten verändern. Das hängt unter anderem mit den großen Innenwiderständen zusammen, die nach Abb. 9 mehr als $10^{13}\Omega$ betragen können.

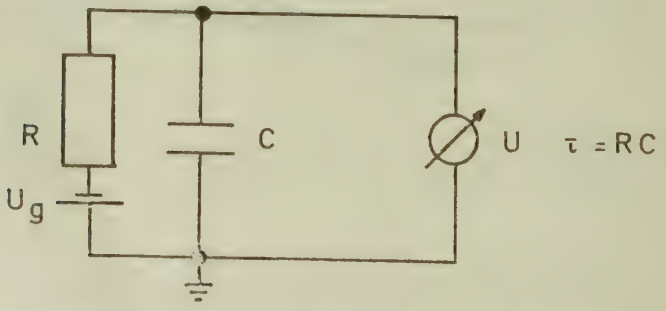
Da es in dem Meßkreis unvermeidbare Kapazitäten gibt, erhält man zusammen mit den großen Widerständen elektrische Zeitkonstanten von der Größenordnung Minuten. Das war bereits in Abb. 7 erkennbar. Die Spannung ändert sich dort mit der Zeitkonstanten τ = 0.7 Minuten. Es ist

$$\tau = R\,C$$

mit $R = 1.4 \times 10^{12}\Omega$ und $C = 30$ pF

Der Widerstand R folgt aus der Strom - Spannung Charakteristik. Die Kapazität C setzt sich zusammen aus der Eigenkapazität des Meßinstrumentes, Kabelkapazitäten und Streukapazitäten, die zusammen 25 pF betragen, sowie der Kapazität der Meßzelle von 5 pF.

Man kann daher das System Meßzelle plus Benzol ohne Temperaturgradient durch folgende Schaltung beschreiben (Abb. 12):



In Abb. 12 ist R der aus Strom - Spannungsmessungen bestimmbare Widerstand. Nach Abb. 8 muß man annehmen, daß zu R die Grundspannung U_g in Serie geschaltet ist, während die Kapazität C zu beiden parallel liegt. U ist die Meßspannung.

Falls sich die Kapazität der Meßzelle im Temperaturgradienten ändert, so ist diese Änderung sicher klein gegen C. Wie Messungender Zeitkonstanten im Temperaturgradienten zeigen, ändert sich diese ebenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit nicht. Es ist deshalb möglich, während der Messung den Widerstand R als konstant anzunehmen. Dann bleibt die interne Spannung die einzige sich ändernde Größe.

Da innerhalb einer konsistenten Meßserie eine Drift der Grundspannung nicht merklich die Meßkurven beeinflußt, wird angenommen, daß die Spannungsänderung auf dem Auftreten einer additiven Spannung U_{th} zu der Grundspannung beruht. Dann erhält man die Ersatz - Schaltung in Abb. 13. U_{th} wird als Thermospannung bezeichnet.

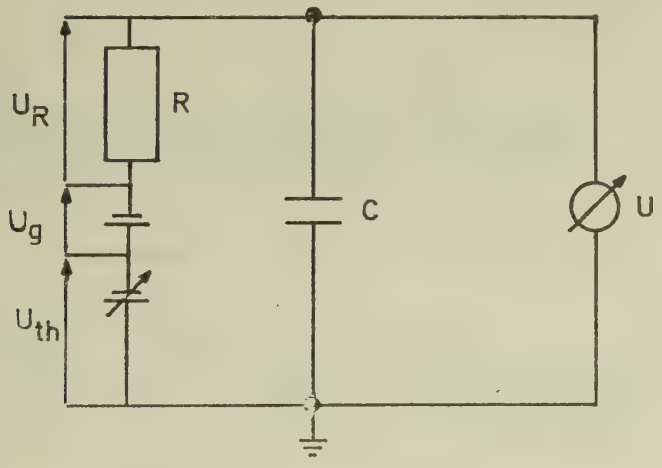


Abb. 13: Ersatz - Schaltbild für das System Meßzelle plus Voltmeter, wenn ein Temperaturgradient anliegt

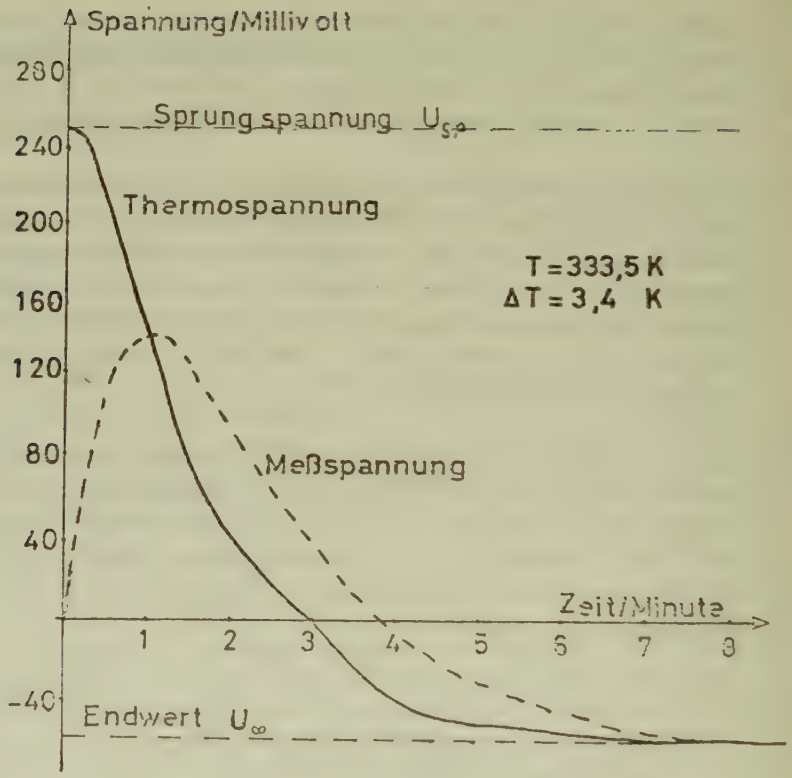


Abb. 14 Entzerrung der Meßkurve. Die Thermospannung erhält man aus der Meßspannung unter Berücksichtigung der Ersatz - Schaltung in Abb. 13

Während sich die Spannung U ändert, fließt in dem Meßkreis nach Abb. 13 der Strom $I = - C\, dU/dt$.
Außerdem gilt in Abb. 13:

$U_R = I\ R$

$U = U_{th} + U_g + U_R$

Daraus folgt für die Thermospannung U_{th}:

$$U_{th}(t) = (U(t) - U_g) + RC \frac{dU}{dt} \qquad (1)$$

U ist die Spannung, die man mißt, während $\frac{dU}{dt}$ die Steigung der Meßkurve ist. Beides sind bekannte Größen. Ist auch noch die Zeitkonstante $\tau = R\ C$ bekannt, so läßt sich die Größe $U_{th}(t)$ mit der Beziehung (1) ermitteln. Dies wurde in Abb. 14 durchgeführt. Die Meßkurve ist gestrichelt eingezeichnet. Die Steigung wurde graphisch bestimmt und in (1) eingesetzt. Es ergibt sich dann die durchgezogene Kurve.

4.2. Ergebnisse

Da bei den Meßkurven die Spannung sofort linear mit der Zeit ansteigt, erhält man bei der Auswertung nach Abb. 14 für $t = 0$ einen Spannungssprung. Diese Spannung soll im folgenden als 'Sprungspannung' U_{sp} bezeichnet werden.

Eine systematische Veränderung des Kurvenverlaufes als Funktion der angelegten Temperaturdifferenz kann man erst nach dem Tempern der Elektroden eindeutig beobachten. Abb. 15 zeigt dazu eine Schar von Kurven, die nach der Beziehung (1) aus Meßkurven entstanden. In diesen Kurven ist die Differenz aus Thermospannung U_{th} und Endwert aufgetragen. Eine der Kurven war bereits in Abb. 14 zu sehen.

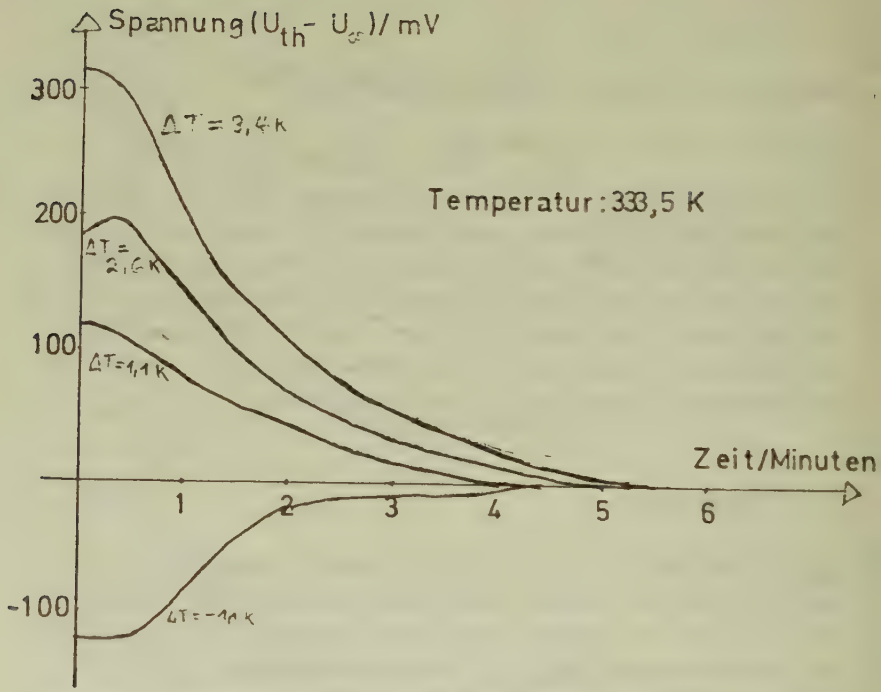


Abb. 15 Thermospannungskurve für verschiedene Temperaturdifferenzen. Aufgetragen ist die Differenz aus Thermospannung und Endwert.

In Abb. 15 gibt es ein Kurvenpaar, für das die Temperaturdifferenzen gleich , die Richtung der Gradienten jedoch entgegengesetzt sind. Die beiden Kurven haben dem Betrage nach dieselben Anfangswerte; im Verlauf jedoch decken sie sich nicht. Man muß die Abweichung durch Konvektion erklären. Dies wurde bereits bei der Besprechung von Abb. 11 angedeutet. Die Zeitfunktion der Thermospannung ist daher nicht unmittelbar auswertbar. Im Mittel kann man sie jedoch durch eine Exponentialfunktion beschreiben. Die Zeitkonstanten sind je nach Temperatur von der Größenordnung 1 bis 5 Minuten.

Die bei allen Messkurven am besten reproduzierbare Größe ist die Sprungspannung U_{sp}. Sie ist bei allen Messungen positiv (an der kalten Elektrode). Sie ist proportional zur Temperaturdifferenz. Abb. 16 zeigt ein Beispiel. Man kann daher einen Thermokoeffizienten α_{sp} definieren. Es sei:

$$\alpha_{sp} = \frac{U_{sp}}{\Delta T}$$

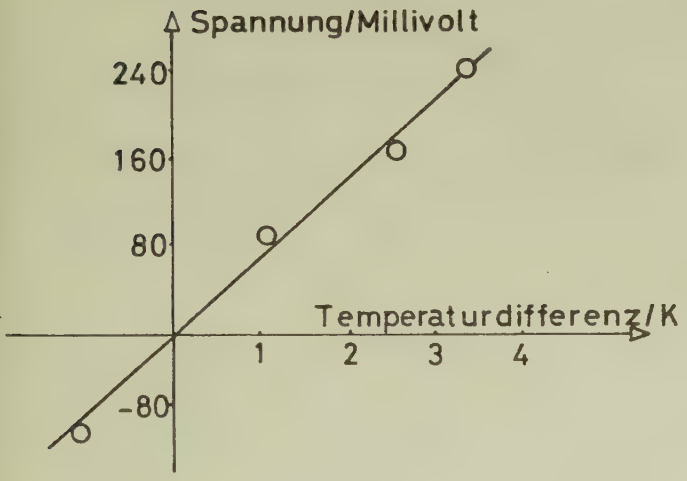


Abb. 16 Sprungspannung U_{sp} als Funktion der Temperaturdifferenz. Temperatur: 333,5 K

Der Koeffizient α_{sp} ist eine Funktion der Temperatur. Er ist in Abb. 17 für die Meßreihe dargestellt, zu der auch die Widerstandsmessung von Abb. 9 gehört. Es wurden sowohl die Messungen ausgewertet, bei denen die Widerstandswerte auf der Kurve von Abb. 9 liegen (Symbol O), als auch die

Messungen, deren Widerstandswerte in Abb. 9 durch das Symbol □ gekennzeichnet sind und die nicht zu der durchgezogenen Kurve gehören. Der Wert für α_{sp} läßt sich mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% angeben.

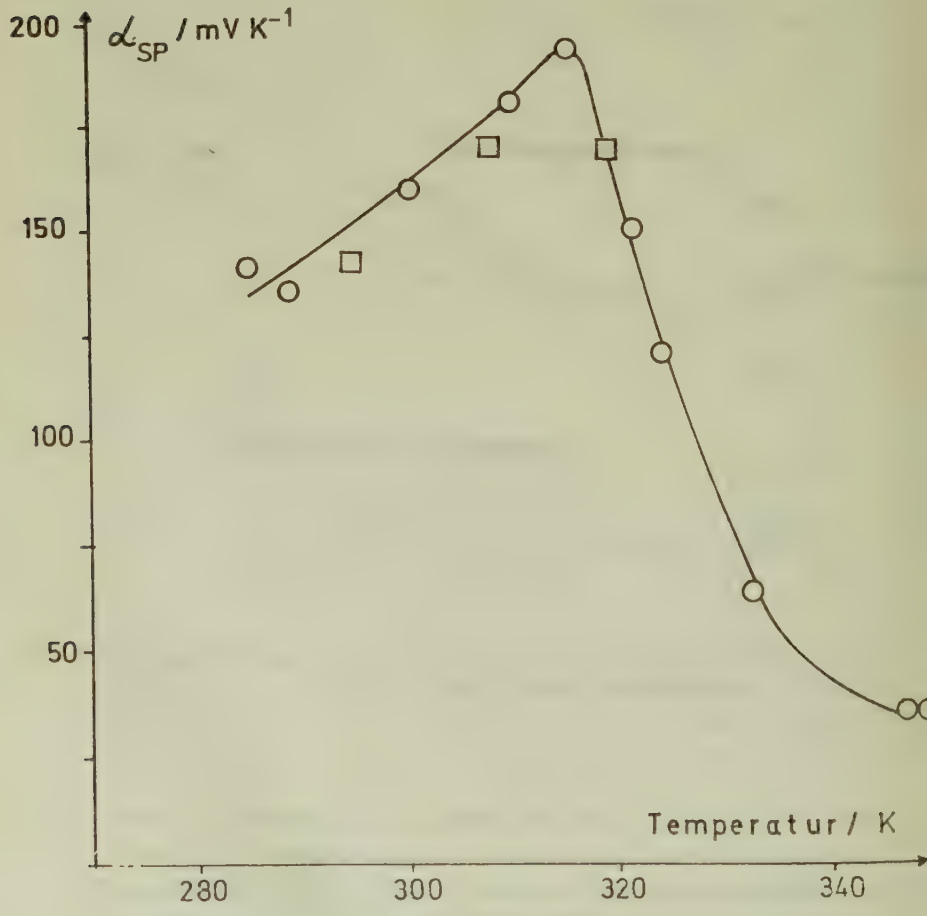


Abb. 17 Thermokoeffizient der Sprungspannung als Funktion der Temperatur.

Nach Abb. 17 hat die Behandlung der Elektroden mit heißem Benzol keinen entscheidenden Einfluß auf die Sprungspannung

$$U_{sp} = R\ C\ \frac{dU}{dt}(t=0),$$

obwohl der Innenwiderstand ein anderer ist. Das erklärt sich daraus, daß nach der Verringerung des Innenwiderstandes durch das Tempern der Elektroden die Anfangssteigung der Meßkurve größer ist. Die speziellen Eigenschaften der Elektrodenoberfläche beeinflussen also im wesentlichen nur den Endwert aber nicht die Sprungspannung.

5. DISKUSSION

Nach Wollers (1) enthält wassergesättigtes Benzol zwischen Gold - Elektroden einen Überschuß an negativ geladenen Ionen. Diese sind sicherlich nicht homogen im Volumen zwischen den Elektroden verteilt; denn sie bilden eine Raumladung aus und konzentrieren sich unter dem Einfluß des Bildkraftpotentials in der Nähe der Metallelektroden.

Nach den Werten für die formalen Innenwiderstände der mit Benzol gefüllten Zelle kann man bei den vorliegenden Messungen etwa 10^7 Ladungen/cm^{-3} für die Gesamtladung annehmen, falls der Innenwiderstand durch negative Ladungen im Volumen bestimmt ist. Mit Konzentrationen dieser Größenordnung besteht die Möglichkeit, die Grundspannung durch eine kleine Asymetrie in der Konzentrationsverteilung zu erklären. Sie könnte von kleinen Unterschieden in der thermischen Injektionsfähigkeit der beiden Elektroden herrühren. Mit Hilfe der Poisson-Gleichung erhält man für eine Asymmetrie von 10% der Gesamtladung eine Potentialdifferenz von etwa 100 mV. Das ist die richtige Größenordnung.

Die thermisch erzeugten Spannungen sind mit der Grundspannung vergleichbar. Hiernach erwartet man Konzentrationsänderungen in der Größenordnung 10^6 Ladungsträger cm^{-3}. Dasselbe kann man unter dem oben angegebenen Vorbehalt auch aus der Temperaturabhängigkeit des Innenwiderstandes schließen. Es soll daher zunächst abgeschätzt werden, inwieweit die Messungen mit thermischer Injektion zu erklären sind.

Es stehen folgende Daten zur Verfügung (2) (3) :

	Ionen n_-	'Löcher' p_+	Molekül n_0
Konzentration(cm^{-3}) ohne Injektion / mit Injektion	$10^6 - 10^7$ / $10^7 - 10^{10}$	$10^7 - 10^8$ x	7×10^{21}
Beweglichkeit(cm^2/Vs)	6×10^{-4}	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-9}$
Aktivierungsenergie(eV) Beweglichkeit / Konzentration	0,43	0,55	0,44 ±3
Diffusionskoeffizient(cm^2/s)	$1,5 \times 10^{-5}$ +	$2,5 \times 10^{-3}$ +	$2,1 \times 10^{-7}$

x im gesättigten Bereich xx aus der Theorie + aus der Einsteinbeziehung

5.1. Thermokraft infolge thermischer Injektion

Der Koeffizient α_{sp} ist immer positiv. Erklärt man die Sprungspannung durch thermische Injektion, so muß man Injektion von positiven Ladungen annehmen. Obwohl die negativen Ladungsträger gewöhnlich überwiegen $n \gg p$, könnten die Änderungen überwiegend durch positive Ladungen zustande kommen $\Delta n \ll \Delta p$. Man müßte dann annehmen, daß die Konzentration positiver Ladungen wesentlich stärker temperaturabhängig ist.

Nach Kleinheins (3) ist die Injektion positiver Ladungen schnell. Sobald eine Elektrode ihre Temperatur verändert, stellt sich daher in kurzer Zeit ein neuer Wert für die Konzentration der Ladungsträger unmittelbar vor der Elektrode ein. Bedingt durch die hohe Beweglichkeit der positiven Ladungsträger ist auch die Potentialeinstellung in der Randschicht schnell. Eine Abschätzung mit einer Diffusionslänge von 1/10 des Elektrodenabstandes ergibt etwa 2 Sekunden.

Bei den Experimenten braucht die Elektrode ungefähr 10 Sekunden um die veränderte Temperatur zu erreichen (Abb. 5). Wenn die Ladungsverteilung mit einigen Sekunden Verzögerung folgt, so sind beide Änderungen schnell im Vergleich mit der Zeitskala der Meßkurven. Die Thermokraft infolge thermischer Injektion positiver Ladungsträger tritt also auf, sobald die Elektrodentemperatur verändert ist, unabhängig davon, wie der Temperaturverlauf im Volumen ist.
Die Sprungspannung U_{sp} kann somit durch einen normalen Seebeck - Effekt erklärt werden. Für nichtentartete Halbleiter mit zwei Arten von Ladungsträgern findet man für den Thermokoeffizienten (7):

$$\alpha'_{th} = -\frac{k}{e}\,\frac{(A_n - \tilde{\mu}_n/kT)\, n\mu_n - (A_p - \tilde{\mu}_p/kT)\, p\mu_p}{n\mu_n + p\mu_p} \qquad (2)$$

wobei

$A_{n,p}$ Konstanten (von speziellen Streumechanismus abh.)
$\tilde{\mu}_{n,p}$ die elektrochemischen Potentiale (Fermienergien)
$\mu_{n,p}$ die Ladungsträgerbeweglichkeiten
n,p die Ladungsträgerkonzentrationen

sind.

Diese Beziehung behält nach Untersuchung von Klinger für Hoppingleitung und von Frenkel für ionische Leitung in Flüssigkeiten ihre Gültigkeit (8) (9).

Da α_{sp} immer positiv ist, scheinen das größere elektrochemische Potential und die höhere Beweglichkeit der positiven Ladungen ihre geringere Anzahl zu überwiegen.

In Analogie zum nichtentarteten Halbleiter ([9]) kann der überwiegende Term in Gleichung (2) umgeschrieben werden zu $A'_p + \Delta E/kT$, da Kleinheins (3) eine thermisch aktivierte Konzentration der injizierten positiven Ladungen angibt:

$$p = p_o \exp(-\Delta E/kT)$$

Nach Kleinheins (3) und Garben (5) nimmt der Anteil der positiven Ladungen mit wachsender Temperatur zu, speziell oberhalb 315 K. Es ist daher denkbar, daß der Beitrag der negativen Träger zur Thermokraft mit zunehmender Temperatur verschwindet, so daß man erhält:

$$\alpha_{th} = \frac{k}{e}\,(A'_p + \Delta E/kT) \qquad (3)$$

Im Bereich oberhalb 315 K wird eine solche Abhängigkeit tatsächlich auch beobachtet (Abb. 17).

Im Bereich niedriger Temperaturen zeigt die Kurve in Abb. ... keine T^{-1}- Abhängigkeit. Wahrscheinlich heben sich infolge der verschiedenen Temperaturabhängigkeiten von Konzentration und Beweglichkeit die Beiträge der beiden Trägersorten in diesem Bereich teilweise gegenseitig auf.

Man kann somit die Sprungspannung durch gleichzeitige Injektion von positiven und negativen Ladungen deuten.

5.2. Thermodiffusion im stationären Zustand

Der zeitliche Verlauf einer Kurve nach Abb. 14 ist nicht mit der thermischen Injektion zu erklären. Er wird als Überlagerung zweier verschiedener Effekte gedeutet und zwar:

1. Die Thermospannung aufgrund thermischer Injektion, die sofort erscheint und dann konstant bleibt
2. die Thermospannung aufgrund einer Thermodiffusion im Benzol, die anfänglich Null ist und sich erst entwickelt, nachdem der stationäre Temperaturgradient eingestellt ist.

In Abb. 19 ist schematisch dargestellt, wie sich die Effekte überlagern und die Meßkurve ergeben.

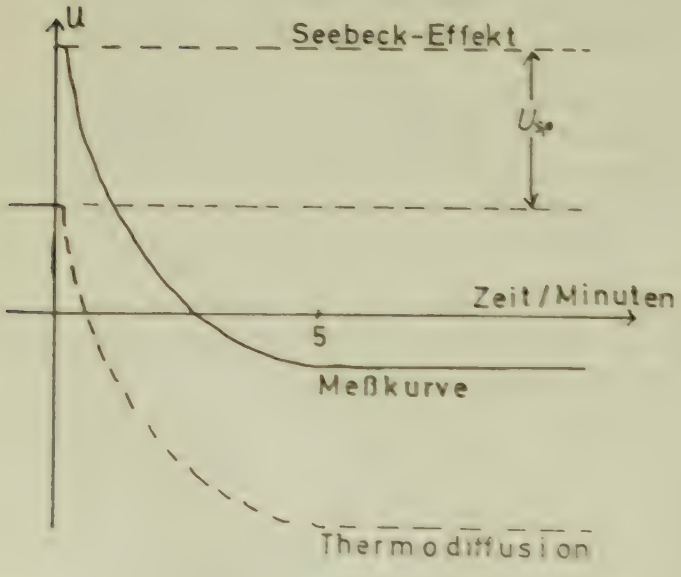


Abb. 19

Thermodiffusion tritt auf, wenn infolge eines Temperaturgradienten ein Konzentrationsgradient entsteht. Handelt es sich um geladene Teilchen, so wird sich gleichzeitig ein Potentialgradient entwickeln. Das stationäre Gleichgewicht zwischen Temperatur- und Konzentrationsgradient wird ungefähr angestrebt mit einer Zeitkonstanten

$$\Theta = l^2 / \pi^2 \, D$$

wobei l der Elektrodenabstand und D der Diffusionskoeffizient ist (10). Nimmt man den Selbstdiffusionskoeffizienten oder D für die negativen Ionen, so erhält man 5,5 bzw. 4 min für die Zeitkonstante. Die Zeitkonstanten, die man aus den Meßkurven entnimmt, sind von derselben Größenordnung. Man kann daher bei den vorliegenden Experimenten mit Thermodiffusion rechnen.

Der Fall, daß positive und negative Ladungsträger gleichzeitig diffundieren, ist in der Literatur behandelt (10).
Im stationären Fall erhält man einen Zusammenhang zwischen dem Temperaturgradienten und dem Gradienten des elektrochemischen Potentials $\tilde{\mu}_n = R\,T \ln n - e_n \varphi$ in Form einer Differentialgleichung der Art:

$$\frac{R\,T}{n}\frac{dn}{dx} - e_n \frac{d\varphi}{dx} + \frac{Q_n}{T}\frac{dT}{dx} = 0 \qquad (4)$$

für die negativen (n) sowie eine entsprechende für die positiven (p) Träger. Dabei sind

n, p	die Konzentration
e_n, e_p	der Absolutwert der el. Ladung pro Mol
Q_n, Q_p	die Transportwärme

Die Transportwärme ist die Differenz der von einem Mol einer Ladungsträgersorte transportierten Energie und der molaren Enthalpie des Benzols (10).

Wenn man Ladungsneutralität fordert ($ne_n = pe_p$) läßt sich der Potentialgradient und damit auch die Thermospannung leicht aus den beiden Differentialgleichungen (4) berechnen. Man erhält

$$\alpha_{TD} = - \frac{Q_n - Q_p}{e_n + e_p} \frac{1}{T} \qquad (5)$$

Dieser Thermokoeffizient kann beide Vorzeichen haben. Da aber die Transportwärmen bestenfalls schwach temperaturabhängig sind, sollte ein T^{-1} Verlauf für diesen Anteil gelten.
Obwohl man in dem vorliegenden Fall nicht von einer konstanten Konzentration sprechen kann ($n_o(x)$!) und auch die starke Kopplung zwischen den Teilchen (entsprechend der Ladungsneutralität) nicht unbedingt gegeben ist, wird man wohl ähnliche Ergebnisse erhalten.

Nun ist der Beitrag der Thermodiffusion zur gemessenen Thermospannung negativ. Außerdem stimmt die Zeitkonstante am besten überein, wenn man die Diffusionskonstante der negativen Ionen nimmt. Somit liegt die Vermutung nahe, daß bei diesem Effekt die negativen Ladungsträger den größeren Beitrag liefern: $Q_n \gg Q_p$.

Der schnelle positive Anstieg der Thermospannung am Anfang der Meßkurven ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht durch Thermodiffusion zu erklären, obwohl der Diffusionskoeffizient der positiven Träger entsprechend größer ist, denn die Ladungen müßten dann völlig entkoppelt sein. Außerdem sollte dann die volle Thermospannung erst nach Ausbildung des Temperaturgradienten vorhanden sein. Diese Zeit kann man abschätzen zu 2 min. Nach der entsprechenden Meßkurve ist dann der positive Beitrag schon voll vorhanden. Des weiteren wäre eine T^{-1} Abhängigkeit für den gesamten Temperaturbereich zu erwarten.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Zu den Thermospannungen an einer mit Benzol gefüllten Meß-zelle mit Gold - Elektroden tragen sowohl positive als auch negative Ladungen bei. Es überlagert sich ein normaler Seebeck - Effekt an der Gold - Benzol Granzfläche mit Thermospannungen aufgrund der Diffusion von Ladungsträgern im Temperaturgradienten (Soret - Effekt).

Die Seebeck - Spannung wird fast allein von den positiven Trägern, die Soret - Spannung fast allein von den negativen Trägern getragen.

Die vorliegenden Messungen geben keine Hinweise auf mögliche Streumechanismen.

LITERATURNACHWEIS

1 P. Kahlstatt, Diplomarbeit, Göttingen (1971)

2 F. Wollers, Ber. d. Bunsen-Gesellsch., Bd. 77, p 1133 (1973)

3 G. Kleinheins, J.Phys. D:Appl. Phys. Vol. 3, p 75 (1970)

4 H. Bickert, Diplomarbeit, Göttingen, (1974)

5 B. Garben, Phil. Mag. , Vol 29, p 1281 (1974)

6 H. Krause, Phys. Letters Vol 49 A, p 371 (1975)

7 H. Wolf, Semiconductors, p 93, Wiley-Interscience (1971)

8 Heikes - Ure, Thermoelectricity, p 90, Interscience Publishers (1961)

9 E. Rexer, Organische Halbleiter, p 271/72 Akademie - Verlag - Berlin (1966)

10 Heikes - Ure, Thermoelectricity, p 170 ff

Herrn Prof. Dr. H.-U. Harten danke ich für die Förderung der vorliegenden Arbeit.
Für wertvolle Hinweise danke ich Herrn Univ. Doz. Dr. W. Schröter, sowie den Herren Dr. K. Bärner, Dr. H.-D. Schulte und Dr. G. Edelin.
Den Mitarbeitern der Werkstatt danke ich für Hilfreiche Beratung bei mechanischen Konstruktionen.

Lebenslauf

Ich, Brigitte Albrecht, wurde am 12. September 1943 in Bad Reinerz, Krs. Glatz, als Tochter von Oberinspektor Georg Albrecht und seiner Frau Frida gebbren. Nach dem Kriegsende kam ich zunächst für zwei Jahre nach Berlin und anschließend nach Niedersachsen.

Die Volksschule besuchte ich ab Ostern 1950 in Springe am Deister, ab September 1950 in Northeim.

Von 1954 bis 1960 besuchte ich das neusprachliche Gymnasium für Mädchen in Northeim. Anschließend besuchte ich den mathematisch naturwissenschaftlichen Zweig des Gymnasium für Jungen in Northeim und bestand dort im März 1963 die Reifeprüfung.

Das Studium der Physik begann ich im Sommersemester 1963 in Göttingen, wo ich im Februar 1966 das Vordiplom bestand. Von Oktober 1966 bis Juli 1967 studierte ich an der Universität von Grenoble (Frankreich) Physik. Anschließend fertigte ich am IV. Physikalischen Institut der Universität Göttingen meine Diplomarbeit an und bestand im April 1969 die Diplom-Hauptprüfung.

In den Monaten Mai bis August 1969 arbeitete ich an der Universität von Oxford (Großbritannien). Seit dem Wintersemester 1969/70 bin ich wissenschaftlicher Mitarbeiter am IV. Physikalischen Institut der Universität Göttingen.

Göttingen, im Juni 1975 Brigitte Albrecht